

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平6-204528

(43) 公開日 平成6年(1994)7月22日

(51) Int.Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
H 0 1 L 31/04		7376-4M	H 0 1 L 31/04	M

審査請求 未請求 請求項の数 6 (全 18 頁)

(21) 出願番号	特願平4-361498	(71) 出願人	000001007 キヤノン株式会社 東京都大田区下丸子3丁目30番2号
(22) 出願日	平成4年(1992)12月28日	(72) 発明者	山下 敏裕 東京都大田区下丸子3丁目30番2号キヤノン株式会社内
		(72) 発明者	岩井 梓 東京都大田区下丸子3丁目30番2号キヤノン株式会社内
		(72) 発明者	下田 寛嗣 東京都大田区下丸子3丁目30番2号キヤノン株式会社内
		(74) 代理人	弁理士 福森 久夫

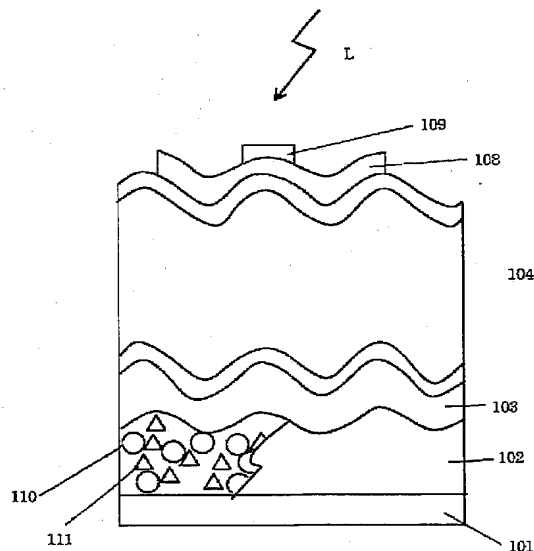
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 薄膜半導体太陽電池とその製造方法

(57) 【要約】

【目的】 薄膜半導体太陽電池に於いて、信頼性テストによる耐久性の向上、良質な膜を有する薄膜半導体太陽電池とその製造方法を提供すること。

【構成】 金属層Agに、Ni、Zn、Sn、及びAuのうち少なくとも一種の元素を混合した合金金属層をDCスパッタリング法により、堆積する。その製造方法として、DCスパッタの放電空間内に、RFバイアスを印加する。金属層内に、異種金属を混合し、スパッタする事で、より信頼性が向上する。また、DCスパッタの放電空間内に、RFバイアスを印加し、より均一化された良質な膜が出来る。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 少なくともその表面が、金属層からなる導電性基体上に、透明導電層／半導体層／透明電極を順次堆積してなる薄膜半導体太陽電池において、前記金属層は、Agに、Ni、Zn、SnおよびAuのうち少なくとも一種の元素を混合したものであることを特徴とする薄膜半導体太陽電池。

【請求項2】 前記金属層が、Agに、Niを、2%（重量%：以下同じ）以上から30%未満混合することを特徴とする請求項1記載の薄膜半導体太陽電池。

【請求項3】 前記金属層が、Agに、Znを、5%以上から50%未満混合することを特徴とする請求項1記載の薄膜半導体太陽電池。

【請求項4】 前記金属層が、Agに、Snを、3%以上から22%未満混合することを特徴とする請求項1記載の薄膜半導体太陽電池。

【請求項5】 前記金属層が、Agに、Auを3%以上混合することを特徴とする請求項1記載の薄膜半導体太陽電池。

【請求項6】 少なくともその表面が、金属層からなる導電性基体上に、透明導電層／半導体層／透明電極を順次堆積してなる薄膜半導体太陽電池の製造方法において、放電空間内にR.Fバイアスを印加し、該金属層をDCスパッタリング法にて堆積することを特徴とする請求項1ないし5のいずれか1項記載の薄膜半導体太陽電池の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は薄膜半導体太陽電池において、高効率、低コストおよびより高い耐久性を持った良質な薄膜半導体太陽電池とその製造方法を提供するものである。

【0002】

【従来の技術】 人類のこれからのエネルギー源として、その使用の結果発生する二酸化炭素の為に地球の温暖化をもたらすと言われる石油や石炭、不測の事故により、さらには正常な運転時においてすら放射線の危険が皆無とは言えない原子力に全面的に依存していくことは問題が多い。

【0003】 太陽電池は太陽をエネルギー源としており地球環境に対する影響が極めて少ないので、一層の普及が期待されている。しかし現状においては、本格的な普及を妨げているいくつかの問題点がある。従来、太陽光発電用としては、単結晶または多結晶のシリコンが多く用いられてきた。しかしこれらの太陽電池では結晶の成長に多くのエネルギーと時間を要し、またその後も複雑な工程が必要となるため量産効果があがりにくく、低価格での提供が困難であった。

【0004】 一方、アモルファスシリコン（以下a-Siと記載）や、CdS・CuInSe₂などの化合物半

導体を用いた、いわゆる薄膜半導体太陽電池が盛んに研究、開発されてきた。これらの太陽電池では、ガラスやステンレススチールなどの安価な基板上に必要なだけの半導体層を形成すればよく、その製造工程も比較的簡単であり、低価格化できる可能性を持っている。

【0005】 しかし薄膜半導体太陽電池は、その変換効率が結晶シリコン太陽電池に比べて低く、しかも長期の使用に対する信頼性に不安があるため、これまで本格的に使用されてこなかった。そこで薄膜半導体太陽電池の性能を改善するため、様々な工夫がなされている。その一つが、基板表面の光の反射率を高めることにより、薄膜半導体層で吸収されなかった太陽光Lを、再び半導体層に戻し入射光を有効に利用するための裏面反射層（導電性基体上に、金属層／透明導電層をそれぞれ堆積したもの。）である。すなわち、反射率の高い金属の層を基板上に形成した後、薄膜半導体層を形成するとよい。反射率の高い金属としては、銀（Ag）、銅（Cu）、アルミニウム（Al）などが知られているが、なかでもAgは、反射率が98%と際だって高く、太陽電池特性、特に光電流（Jsc）向上において、その効果は高い。

【0006】 また金属層と半導体層の間に適当な光学的性質を持った透明導電層を介在させると、多重干渉効果によりさらに反射率を高めることができる。この様な透明導電層を用いることは薄膜太陽電池の信頼性を高める上で効果がある。特公昭60-41878号公報には透明導電層を用いることにより半導体と金属層が合金化することを防止できるとの記載がある。また米国特許4,532,372号および4,598,306号には、適度な抵抗を持った透明導電層を用いることにより万が一、半導体層に短絡箇所が発生しても電極間に過剰な電流が流れるのを防止できるとの記載がある。

【0007】 また、薄膜太陽電池の変換効率を高めるための別の工夫として、太陽電池の表面又は／裏面反射層との界面を微細な凹凸状（テクスチャー構造）とする方法がある。このような構成とすることにより、太陽電池の表面又は／裏面反射層との界面で太陽光Lが散乱され、更に半導体の内部に閉じこめられ、（光トラップ効果）半導体中で有効に吸収できる様になる。薄膜半導体の表面から太陽光Lを入射する場合には、裏面反射層に用いる金属層の表面をテクスチャー構造とすればよい。M. Hirasaka, K. Suzuki, K. Nakatani, M. Asano, M. Yano, H. OkaniwaはAlを基板温度や堆積速度を調整して堆積することにより裏面反射層用のテクスチャー構造が得られることを示している（Solar Cell Materials 20（1990）pp99-110）。

【0008】 さらに、金属層と透明導電層の2層からなる裏面反射層の考え方と、テクスチャー構造の考え方を

組み合わせることもできる。米国特許4,419,533号には金属層の表面がテクスチャー構造を持ち、且つその上に透明導電層が形成された裏面反射層の考え方が開示されている。そのような裏面反射層を用いた薄膜半導体太陽電池の一例を図3に示す。101は導電性の基板である。その表面に反射率が高く表面がテクスチャー構造となった金属層102が形成されている。

【0009】さらに、その上に透明導電層103が形成されている。透明導電層103は半導体層104を透過してきた太陽光Lに対しては透明である。その表面も金属層102と同様テクスチャー構造となっている。この上に半導体層104がある。ここでは、半導体層としてa-Siのpin接合を用いた例を示す。ここで105はn型a-Si、106はi型a-Si、107はp型a-Siである。半導体層104が薄い場合には、図4に示すように半導体層104が、透明導電層103と同様のテクスチャー構造を示すことが多い。108は表面の透明電極である。その上に樹型の集電電極109が設けられている。この様な構成の裏面反射層を用いると太陽電池の変換効率は著しく向上することが期待される。しかし、実際の使用にあたっては、信頼性の観点から問題点が残されていた。

【0010】透明導電層103を省略した太陽電池を作ると変換効率が低くなるばかりでなく、しばしば導電性基板101と集電電極109の間の抵抗が低く規定の出力が発生しない状態(シャント)が発生する。シャントを起こした太陽電池を金属顕微鏡で調べると、しばしば直接明るいスポットが観察できる。これは半導体層104に発生したピンホールで、半導体層104を堆積する以前に表面に載っていたダストや、半導体層104の一部が、半導体層104の堆積後に表面から離脱した跡と考えられる。この状況で透明電極108を積層すると、透明電極108が金属層102に直接接触するため、電極間の抵抗が下がり、また太陽電池の出力電流が外部に取り出されず、ピンホール110の箇所を流れるため変換効率が低下すると考えられる。しかし、実際の太陽電池の生産において、装置間の移動の際、ダストが載ったり、基板の凹凸箇所から半導体層104がフレーク状に剥離したりするのを完全に防止することは困難である。しかるに適当な透明電極103を導入することにより、シャントは大幅に改善できる。これは図4に示すように、ピンホール110において、透明電極108と金属層102の間に透明導電層103が介在するため、透明導電層103の抵抗に応じて、リーク電流が制限されるためと考えられる。

【0011】しかし、このような改善がなされた後でも、太陽電池の使われ方次第では依然として問題が残る場合があることが分かった。一般に、太陽電池単体では出力電圧が0.6~2.5V程度と低いため、図5に示す様に、複数のサブモジュール501を直列接続して使用す

る。屋外での実使用時に、もしサブモジュールの内の1個502に、影503がかかったとすると、このサブモジュール502の出力電流は、他のサブモジュールに比べ極端に小さくなり、実質的にこのサブモジュールは内部インピーダンスが大きくなる。そのため他のサブモジュールの出力電圧が逆にかかることになる(パーシャルシェード状態とよばれる。)

【0012】さらに太陽電池は様々の温湿度環境下で使用されるので、最も厳重なテストとして高温高湿の雰囲気での逆バイアステストを行なう必要がある。ところが、このようなテストを行ってみると透明導電層103を導入した薄膜太陽電池でも、時間の経過とともにシャントが進行する場合が少なくない。特に金属層102の表面がテクスチャー構造を持つ場合にはシャントの進行が速くなる傾向が見られる。シャントの影響を軽減するには透明層103の抵抗を高めると良いが、抵抗が高すぎると太陽電池の正常な部分で出力電流が制限され、太陽電池の変換効率を下げってしまう。従って薄膜太陽電池の変換効率と過酷な環境下での信頼性を両立させることは困難であった。

【0013】

【発明が解決しようとしている課題】上記したように、従来の薄膜半導体太陽電池では、高温、高湿およびバイアス電圧下の信頼性試験(以後、HHB試験と称する。)において、時間の経過とともに、変換効率 η が低下する問題がある。本発明は、この問題を解決しようとするものである

【0014】

【課題を解決するための手段】本発明の薄膜半導体太陽電池は、少なくともその表面が、金属層からなる導電性基体上に、透明導電層/半導体層/透明電極を順次堆積してなる薄膜半導体太陽電池において、前記金属層は、Agに、Ni、Zn、SnおよびAuのうち少なくとも一種の元素を混合したものであることを特徴とする。

【0015】前記構成において、前記金属層が、Agに、Niを、2% (重量%以上から30%未満混合することを特徴とする。前記金属層が、Agに、Znを、5%以上から50%未満混合することを特徴とする。前記構成において前記金属層が、Agに、Snを、3%以上から22%未満混合することを特徴とする。

【0016】前記構成において、前記金属層が、Agに、Auを3%以上混合することを特徴とする。本発明の薄膜半導体太陽電池の製造方法は、少なくともその表面が、金属層からなる導電性基体上に、透明導電層/半導体層/透明電極を順次堆積してなる薄膜半導体太陽電池の製造方法において、放電空間内にRFバイアスを印加し、該金属層をDCスパッタリング法にて堆積することを特徴とする。

【0017】

【作用】以下に本発明の作用を本発明をなすに際して行

った実験に基づいて説明する。HHB試験において、時間の経過とともに、変換効率 η が低下する間上記の現象は、金属層のAgが、水分の存在と、外部から電圧がかけられることによって起こるマイグレーションである可能性がある。

【0018】Agのマイグレーションの対策として、Pdを混合することが知られている。(貴金属のおはなし 田中貴金属工業(株) 編日本規格協会P85参照)そこで、次に示す実験を行った。

《実験1 Pd合金金属層》表1に示したように、Agを主成分とするターゲット内に、それぞれ、Pdを10%、23%、30%、40%混合したものを作製し、DCスパッタリング方法にて、Agを主成分とするPd合金金属層を堆積した。

【0019】図7は、DCスパッタリング装置701、導電性基板702、ターゲット703(a)、703(b)、703(c)、ガス供給手段704、DC電源705、自動圧力制御装置706、排気ポンプ707、RF電源708、加熱ヒータ709、バイアス棒710を例示した。該DCスパッタリング装置701により、該導電性基板702上に、Pd合金金属層を堆積する。作製条件として、ターゲット703(a)にAg99.99%のターゲットをセットし、電流0.15A、電圧380V、Arガス24.8sccmを流し、Agをスパッタする。

【0020】同時に該703(b)に、Pd99.99%のターゲットをセットし、電圧を印加し、Pdをスパッタする。またこの際、基板ホルダーが回転し、基板ホルダーの回転軸を外して、取り付けられている基板には、短い周期でAgとPdが交互に堆積されるため、実質的に、AgとPdの合金が形成される。こうして、本発明によるPd合金金属層を0.3 μ m堆積した。この時、所定の含有量にするため、該703(b)のターゲットの電流および電圧を制御する。

【0021】このPd合金金属層上に、該透明導電層(ZnO)103を堆積する。さらに、図6に例示したRFプラズマCVD法による装置を使用し、該薄膜半導体層104を堆積する。ここで、この図6の装置について説明する。該導電性基板上101に、本発明による合金金属層102を堆積し、さらに該透明導電層102を堆積したもの(ここでは、基板601と総称する)を図のようにセットし、排気用ポンプ605で排気する。ガス供給手段603で、ガスを供給する。RF電源を602と、アースにつながる該基板601との間に放電を立て、原料ガスを分解し該基板601上に成膜を行う。

【0022】このRFプラズマ装置を使用し、基板温度を350℃としてグロー放電分解法にて、SiH₄、PH₃を原料ガスとしてn型a-Si層105を1000Å、SiH₄を原料ガスとしてi型a-Si層106を3000Å、SiH₄、BF₃、H₂を原料ガスとしてp

型微結晶(μ c)a-Si層107を100Å堆積し、薄膜半導体接合とした(なお、SiH₄等グロー放電分解法によるa-Si中には、10%程度の水素(H)が含まれる為、一般的にはa-Si:Hと表記されるが、本説明中では単にa-Siと表記するものとする。)。この該薄膜半導体層104上に、該透明電極層505を抵抗加熱蒸着法により800Å堆積した。

【0023】さらに、その上にEB蒸着法により1 μ mの集電電極209を形成し、図1に例示した薄膜半導体太陽電池を完成した。このPd合金金属層からなる薄膜半導体太陽電池を、温度80℃、湿度80%、バイアス電圧-0.8VのHHB試験に、投入し、耐久試験を行った。表1に、Pd含有率(この含有率は、ICP発光分光分析法による値である。)、それぞれのPd合金金属層の反射率(R)、80時間後のHHB試験による変換効率 η の低下率(初期変換効率を100%とする。)を示した。

【0024】この結果、若干の η の低下率の改善はあったが、反射率Rの低下に伴う、Jscの減少によって、Agを用いるメリットが損なわれた。そこで、本発明者らは、以下に説明するように、Agを主成分とする金属層に、異種金属を混合し、高い反射率Rを持ち、HHB試験による変換効率 η の低下率の少ない合金金属層を見いだす実験を試みた。

【0025】《実験2-1 Ni合金金属層》実験1と同様にして、該DCスパッタリング装置701を使用し、Niの含有量をそれぞれ、1%、2%、13%、25%、30%とし、上記作製条件で、本発明の合金化された金属層を堆積した。この含有量は、ICP発光分光分析法による値である。

【0026】その結果、表2に示すように、Niの含有量が、30%以上になると、反射率が急激に低下し、80%以下を示すことが解った。該Pd合金金属層と同様にして、Ni合金金属層による薄膜半導体太陽電池を作製し、HHB試験による耐久試験を行った。このHHB試験による80時間後の変換効率 η の低下は、Niの含有量が、2%以上になると急激に改善され、10%以下となることが解った。

【0027】よって、Niの含有量は、2%以上30%未満の範囲にすると、反射率が高く、HHB試験による変換効率の低下が少ない金属層が得られた。

《実験2-2 Zn合金金属層》実験1と同様にして、該DCスパッタリング装置701を使用し、Znの含有量をそれぞれ、4%、5%、23%、48%、50%とし、上記作製条件で、本発明の合金化された金属層を堆積した。この含有量は、ICP発光分光分析法による値である。

【0028】その結果、表3に示すように、Znの含有量が、50%以上になると、反射率が急激に低下し、80%以下を示すことが解った。該Pd合金金属層と同様

にして、Zn合金金属層による薄膜半導体太陽電池を作製し、HHB試験による耐久試験を行った。このHHB試験による80時間後の変換効率の η の低下は、Znの含有量が、5%以上になると急激に改善され、9%以下となることが解った。

【0029】よって、Znの含有量は、5%以上50%未満の範囲にすると、反射率が高く、HHB試験による変換効率の低下が少ない金属層が得られた。

《実験2-3 Sn合金金属層》実験1と同様にして、該DCスパッタリング装置701を使用し、Snの含有量をそれぞれ、2%、3%、10%、20%、22%とし、上記作製条件で、本発明の合金化された金属層を堆積した。この含有量は、ICP発光分光分析法による値である。

【0030】その結果、表4に示すように、Snの含有量が、22%以上になると、反射率が急激に低下し、80%以下を示すことが解った。該Pd合金金属層と同様にして、Sn合金金属層による薄膜半導体太陽電池を作製し、HHB試験による耐久試験を行った。このHHB試験による80時間後の変換効率の η の低下は、Snの含有量が、3%以上になると急激に改善され、10%以下となることが解った。

【0031】よって、Snの含有量は、3%以上22%未満の範囲にすると、反射率が高く、HHB試験による変換効率の低下が少ない金属層が得られた。

《実験2-4 Au合金金属層》該DCスパッタリング装置を使用し、Auの含有量をそれぞれ、1%、3%、28%、75%とし、上記作製条件で、本発明の合金化された金属層を堆積した。

【0032】該Pd合金金属層と同様にして、Au合金金属層による薄膜半導体太陽電池を作製し、HHB試験による耐久試験を行った。このHHB試験による80時間後の変換効率の η の低下率から、Auの含有量3%以上で、初期効率の8%の低下率であった。よって、Au合金金属層において、Auの含有量は、3%以上で効果を示す。

【0033】《実験3》上記の実験2-1、2-2、2-3、2-4で得られた含有量の範囲を基に、ターゲットを合金化し、スパッタした。そのスパッタ放電空間内に、RFバイアスを印加する実験を行った。さらに、実験1と同様にして、反射率Rを測定した。また、この合金金属層上に、透明導電層(ZnO)/半導体層(a-Si)/透明電極(ITO)/集電電極を堆積した後、HHB試験に投入した。

【0034】結果を表6に示した。すると、スパッタ放電内に、RFバイアスを印加することにより、HHB試験において、80時間後では、RFバイアス無しに比べて、より高い耐久性が、得られた。金属層の堆積方法は、スパッタリング方法、蒸着方法、および、イオンプレーティング法等がある。特にスパッタリング法による

と、長時間安定して、大面積に渡り、均一な膜が得られる。

【0035】また、スパッタリングされる膜の特性を改善するため、基板にバイアス電圧を印加することができる。印加する電圧としては、DC電圧を用いても良いが、RF電圧を用いることもできる。さらに、合金化するに際して、スパッタリング法においては、多元スパッタ(多数のターゲットを持つ)による方法とあらかじめ異種金属を適当な濃度に混合し、合金化したターゲットを用いる方法が挙げられる。

【0036】小規模の金属層の堆積の場合には、Agターゲット上に、異種金属の小片をセットしスパッタすることもできる。生産性のあるロールツーロール方式については、合金化されたターゲットを使用すると良い。表2、3、4、5、および6に、上記の各試料による反射率の実験結果を示した。

【0037】

【実施例】(実施例1)本発明による合金金属層において、上記実験例を基に、Ag93%+Zn5%+Ni2%を含有したターゲットを作製した。上記のターゲットを図7のスパッタリング装置を使用し、703内のターゲットにセットし、スパッタリングを行った。

【0038】この合金金属層上に、該透明導電層103(ZnO)を堆積した。さらに、図6に例示したRFプラズマCVD法による装置を使用し、該薄膜半導体層104を堆積した。ここで、この図6の装置について説明する。該導電性基板上101に、本発明による合金金属層102を堆積し、さらに該透明導電層102を堆積したもの(ここでは、基板601と総称する。)を図のようにセットし、排気用ポンプ605で排気した。ガス供給手段603で、ガスを供給する。RF電源を602と、アースにつながる該基板601との間に放電を立て、原料ガスを分解し該基板601上に成膜を行った。

【0039】このRFプラズマ装置を使用し、基板温度を350℃としてグロー放電分解法にて、SiH₄、PH₃を原料ガスとしてn型a-Si層105を100Å、SiH₄を原料ガスとしてi型a-Si層106を3000Å、SiH₄、BF₃、H₂を原料ガスとしてp型微結晶(μ c)a-Si層107を100Å堆積し、薄膜半導体接合とした。

【0040】この該薄膜半導体層104上に、該透明電極層505を抵抗加熱蒸着法により800Å堆積した。さらに、その上にEB蒸着法により1 μ mの集電電極209を形成し、図1に例示した薄膜半導体太陽電池を完成した。この合金金属層からなる薄膜半導体太陽電池をHHB試験に、投入し、耐久試験を行った。

【0041】この結果、反射率Rは、波長800nmにおいて、93%を示し、80時間後の変換効率 η は、初期変換効率 η に比べ、わずか5%の低下でしかなかった。上記の結果、含有金属が2種類以上である組み合わせ

せでも、信頼性向上が可能であると言える。

〔実施例2〕本発明による合金金属層を長尺状基板に堆積する。これは、ロールスパッタリング装置と呼ばれ、生産に適した装置である。

〔0042〕このロールスパッタリング装置（図2）について説明する。巻き取りチャンバー203、204と成膜室A201、成膜室B202の4つのチャンバーで構成されたスパッタリング装置において、成膜室Aで本発明による合金金属層のスパッタリングを行い、成膜室Bで透明導電層のスパッタリングを行った。この方式により、連続成膜が容易となった。

〔0043〕長尺のシート状基板をその長手方向に搬送し、順次反応室A、反応室Bを通過させる搬送チャンバー203、204の巻き取りチャンバーにより、長尺シート状基板217を搬送した。具備された装置として、反応室A201と反応室B202を排気するためのポンプ214、215と、反応室AおよびBにスパッタリングガスSを供給するガス供給手段209、210、と、本発明の合金金属層を形成するために反応室Aに設けられた合金ターゲットTa207と、透明導電層を形成するために反応室Bに設けられたターゲットTb208と、ターゲットTaに電圧を印加するための電源212と、ターゲットTbに電圧を印加するための電源213、さらに、もう一つの本発明であるRFバイアス印加のためのバイアス棒205を装備した。

〔0044〕次に、このロール状の基板を50mm角に切りとり、実施例1と同様にして、a-Si太陽電池を完成した。この方法で、進行方向に対して、左端、右端、および中央それぞれ5箇所、計15個の試料を作成し、AM1.5（100mW/cm²）の光照射下にて特性評価を行ったところ、光電変換効率 $\eta=9.8\pm*$

*0.3%と優れた変換効率が再現性良く得られた。

〔0045〕さらに、HHB試験においては、80時間後の変換効率 η の低下の割合は、8%から9%以内に抑えることが出来た。

〔実施例3〕モジュール化したサンプルを作製した。上記したロールスパッタリング装置を用いて、本発明による合金金属層を堆積した後、さらに、ロールツーロールCVD装置において、半導体層（pin/pin接合）のSi/Siダブルセルを堆積した。さらに、透明電極（ITO）を全面に堆積した。

〔0046〕さらに、図5に示したように、複数のサブセルにするために、ロール状の基板を縦8cm、横3cmに切りとり、サブセルとした。集電電極504スクリーン印刷する。このサブセルを直列化し、さらに、PET（ポリエチレンテレフタレート）フィルムをEVAでラミネーションし、太陽電池モジュールとした。

〔0047〕これを従来の技術で示したパーシャルシェードの実験を行った。一つのサブセルを影にして、HHB試験に投入し、80時間後、変換効率 η を低下率をみたところ5%の低下率であった。

〔0048〕

〔発明の効果〕上記のように、金属層として、Agに、Niを2%以上30%未満、Znを5%以上30%未満、Snを3%以上22%未満、Auを3%以上、混合することにより、高効率で、信頼性の高い太陽電池を得ることができる。特に合金化されたAgの堆積法として、スパッタ放電内にRFバイアスを印加することによって、さらに優れた薄膜半導体太陽電池を得ることができる。

〔0049〕

〔表1〕

表1 Pd合金金属層（Agターゲット内に含有）				
含有合金	含有量%	反射率%	η の低下率%	評価
Pd	0	100	20	△
	10	89	18	△
	23	78	20	△
	30	72	16	△
	40	69	10	△

〔0050〕

〔表2〕

表2 本発明合金金属層（Agターゲット内に含有）				
含有合金	含有量%	反射率%	η の低下率%	評価

Ni	0	100	20	△
	1	98	18	△
	2	96	10	○
	13	90	7	○
	28	82	6	○
	30	75	5	△

【0051】

* * 【表3】

表3 本発明合金金属層 (Agターゲット内に含有)				
含有合金	含有量%	反射率%	η の低下率%	評価
Zn	0	100	20	△
	4	99	14	△
	5	97	9	○
	23	89	5	○
	48	80	3	○
	50	78	3	△

【0052】

※ ※ 【表4】

表4 本発明合金金属層 (Agターゲット内に含有)				
含有合金	含有量%	反射率%	η の低下率%	評価
Sn	0	100	20	△
	2	95	15	△
	3	93	10	○
	10	88	8	○
	20	80	5	○
	22	75	4	△

【0053】

★ ★ 【表5】

表5 本発明合金金属層 (Agターゲット内に含有)				
含有合金	含有量%	反射率%	η の低下率%	評価
Au	0	100	20	△
	1	100	17	△
	3	98	8	○
	28	95	8	○
	75	95	5	○

【0054】

【表6】

表6 実験2 RFバイアス印加による変換効率 η の低下率

含有量%	RFバイアス無し η	RFバイアス印加 η
Ni 30%	5%	3.5%
Zn 48%	3%	2%
Sn 22%	4%	3%
Au 3%	8%	5%

(80時間後の変換効率 η の低下率)

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の実施例に係る薄膜半導体太陽電池の概念図である。

【図2】本発明の実施例に係るロールスパッタリング法に用いる装置(RFバイアス印加)例の概念図である。

【図3】従来の薄膜半導体太陽電池の概念図である。

【図4】Si層内のピンホール模式図である。

【図5】太陽電池モジュールの平面概念図である。

【図6】RFプラズマCVD装置を示す図である。

【図7】多元スパッタリング装置を示す図である。

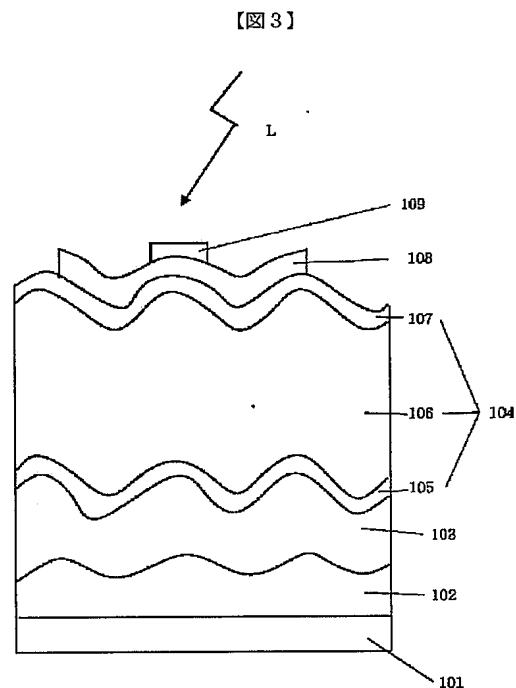
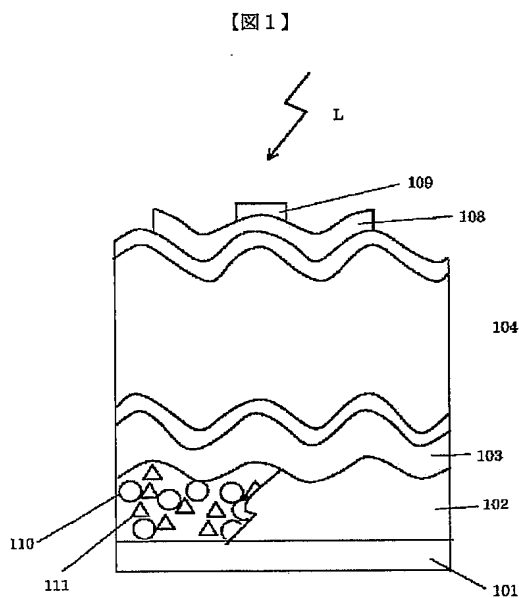
【符号の説明】

110 Ag原子、

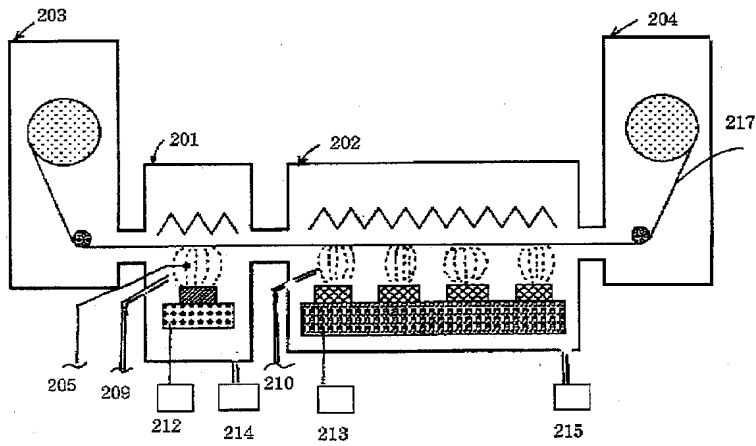
111 異種金属、

20 709 加熱ヒータ、

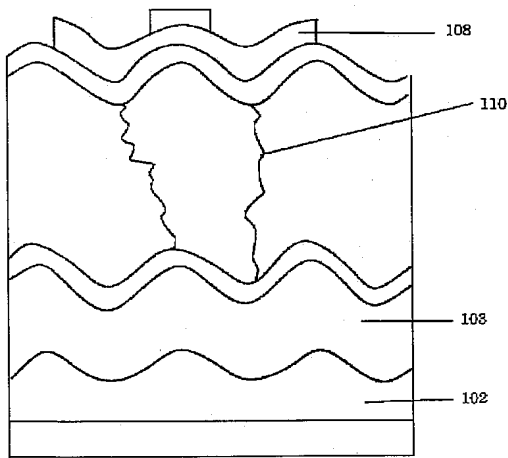
710 バイアス棒。



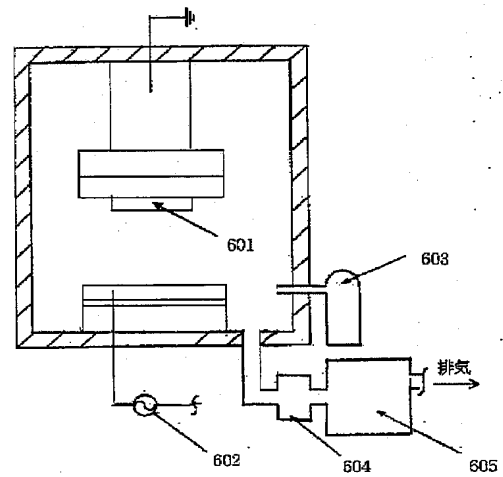
【図2】



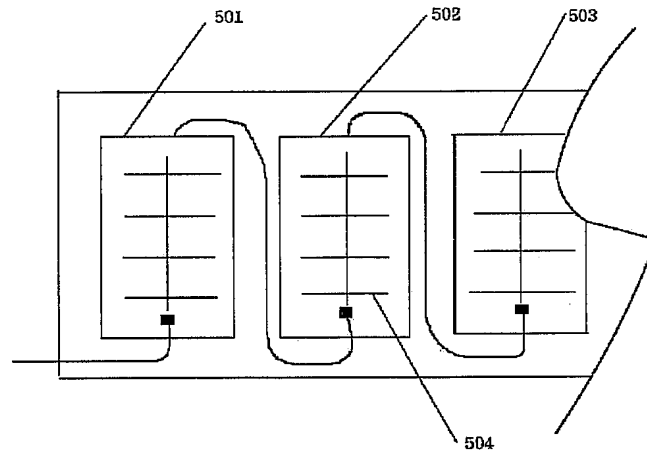
【図4】



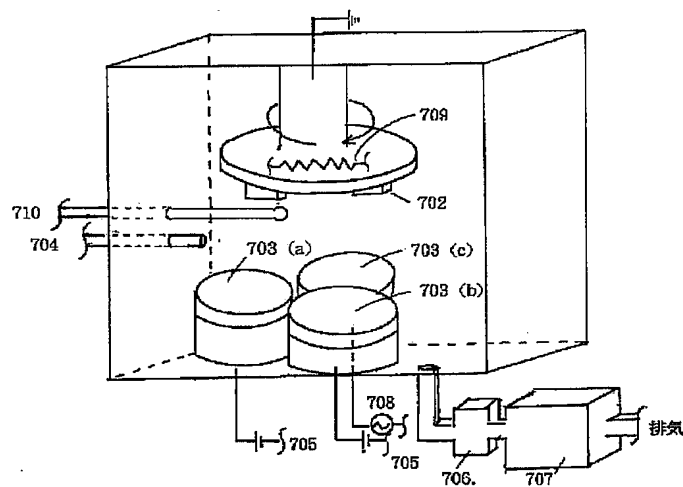
【図6】



【図5】



【図7】



【手続補正書】

【提出日】平成5年8月12日

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】全文

【補正方法】変更

【補正内容】

【書類名】明細書

【発明の名称】薄膜半導体太陽電池とその製造方法

【特許請求の範囲】

【請求項1】 少なくともその表面が、金属層からなる導電性基体上に、透明導電層／半導体層／透明電極を順次堆積してなる薄膜半導体太陽電池において、前記金属層は、Agに、Ni、Zn、SnおよびAuのうち少なくとも一種類の元素を混合したものであることを特徴とする薄膜半導体太陽電池。

【請求項2】 前記金属層が、Agに、Niを、2%（重量%：以下同じ）以上、30%未満混合することを特徴とする請求項1記載の薄膜半導体太陽電池。

【請求項3】 前記金属層が、Agに、Znを、5%以上、50%未満混合することを特徴とする請求項1記載の薄膜半導体太陽電池。

【請求項4】 前記金属層が、Agに、Snを、3%以上、22%未満混合することを特徴とする請求項1記載の薄膜半導体太陽電池。

【請求項5】 前記金属層が、Agに、Auを3%以上混合することを特徴とする請求項1記載の薄膜半導体太陽電池。

【請求項6】 少なくともその表面が、金属層からなる導電性基体上に、透明導電層/半導体層/透明電極を順次堆積してなる薄膜半導体太陽電池の製造方法において、放電空間内にRFバイアスを印加し、該金属層をDCスパッタリング法にて堆積することを特徴とする請求項1ないし5のいずれか1項記載の薄膜半導体太陽電池の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は薄膜半導体太陽電池において、高効率、低コストおよびより高い耐久性を持った良質な薄膜半導体太陽電池とその製造方法を提供するものである。

【0002】

【従来の技術】 現在主要なエネルギー源として利用されている化石燃料は、従来より大気を汚染することが問題視されてきたが、さらに近年その使用の際に発生する二酸化炭素が地球の温暖化をもたらすことが指摘されている。これに替わるクリーンなエネルギー源といわれる原子力も、不測の事故に限らず正常な運転時においてすら放射線の危険が皆無とは言えない。また、これらの地下資源は無尽蔵ではなく、近い将来枯渇化することが予測されている。従って、人類がこれからのエネルギー源として、これらの地下資源に今後も全面的に依存していくことには問題が多い。

【0003】 一方、太陽電池は太陽をエネルギー源としており、地球環境に対する影響が極めて少ないので、将来的に一層の普及が期待されている。しかし、現状ではいくつかの問題点があり、本格的な普及を妨げている。

【0004】 従来、太陽光発電用として単結晶または多結晶のシリコンが多く用いられてきた。しかし、これらの太陽電池では結晶の成長に多くのエネルギーと時間を要し、またその後も複雑な工程が必要となるため生産効果が上がりにくく、低価格での提供が困難であった。

【0005】 一方、アモルファスシリコン（以下a-Siと記載）や、CdS・CuInSe₂などの化合物半導体を用いた、いわゆる薄膜半導体太陽電池が盛んに研究、開発されてきた。これらの太陽電池では、ガラスやステンレススティールなどの安価な基板上に必要なだけの半導体層を形成すればよく、その製造工程も比較的簡単であり、低価格化できる可能性を持っている。

【0006】 しかし薄膜半導体太陽電池は、その変換効率が結晶シリコン太陽電池に比べて低く、しかも長期の使用に対する信頼性に不安があるため、これまで本格的に使用されてこなかった。そこで薄膜半導体太陽電池の性能を改善するため、様々な工夫がなされている。

【0007】 その一つが、基板表面の光の反射率を高めることにより、薄膜半導体層で吸収されなかった太陽光を、再び半導体層に戻し入射光を有効に利用するための裏面反射層（導電性基体上に、金属層/透明導電層をそれぞれ堆積したもの）である。よって、反射率の高い金属の層を基板上に形成した後、薄膜半導体層を形成するとよい。反射率の高い金属としては、銀（Ag）、銅（Cu）、アルミニウム（Al）などが知られているが、なかでもAgは、反射率が98%と際だって高く、太陽電池特性、特に光電流（I_{sc}）向上において、その効果は高い。

【0008】 また金属層と半導体層の間に適当な光学的性質を持った透明導電層を介在させると、多重干渉効果によりさらに反射率を高めることができる。この様な透明導電層を用いることは薄膜太陽電池の信頼性を高める上で効果がある。特公昭60-41878号公報には透明導電層を用いることにより半導体と金属層が合金化することを防止できるとの記載がある。また米国特許第4,532,372号および第4,598,306号明細書には、適度な抵抗を持った透明導電層を用いることにより万が一、半導体層に短絡箇所が発生しても電極間に過剰な電流が流れるのを防止できるとの記載がある。

【0009】 また、薄膜太陽電池の変換効率を高めるための別の工夫として、太陽電池の表面又は/裏面反射層との界面を微細な凹凸状（テクスチャー構造）とする方法がある。このような構成とすることにより、太陽電池の表面又は/裏面反射層との界面で太陽光が散乱され、更に半導体の内部に閉じこめられ、（光トラップ効果）半導体中で有効に吸収できる様になる。薄膜半導体の表面から太陽光を入射する場合には、裏面反射層に用いる金属層の表面をテクスチャー構造とすればよい。M.Hirasaka, K.Suzuki, K.Nakatani, M.Asano, M.Yano, H.OkaniwaはAlを基板温度や堆積速度を調整して堆積することにより裏面反射層用のテクスチャー構造が得られることを示している（Solar Cell Materials 20 (1990) pp99-110）。

【0010】 さらに、金属層と透明導電層の2層からなる裏面反射層の考え方と、テクスチャー構造の考え方を組み合わせることもできる。米国特許第4,419,533号明細書には金属層の表面がテクスチャー構造を持ち、且つその上に透明導電層が形成された裏面反射層の考え方が開示されている。

【0011】 そのような裏面反射層を用いた薄膜半導体太陽電池の一例を図3に示す。101は導電性の基板である。その表面に反射率が高く表面がテクスチャー構造

となった金属層102が形成されている。

【0012】さらに、その上に透明導電層103が形成されている。透明導電層103は半導体層104を透過してきた太陽光Lに対しては透明である。その表面も金属層102と同様テクスチャー構造となっている。この上に半導体層104がある。ここでは、半導体層としてa-Siのpin接合を用いた例を示す。ここで105はn型a-Si、106はi型a-Si、107はp型a-Siである。半導体層104が薄い場合には、図4に示すように半導体層104が、透明導電層103と同様のテクスチャー構造を示すことが多い。108は表面の透明電極である。その上に櫛型の集電電極109が設けられている。この様な構成の裏面反射層を用いると太陽電池の変換効率は著しく向上することが期待される。しかし、実際の使用にあたっては、信頼性の観点から問題点が残されていた。

【0013】透明導電層103を省略した太陽電池を作ると変換効率が低くなるばかりでなく、しばしば導電性基板101と集電電極109の間の抵抗が低く規定の出力が発生しない状態（シャント）が発生する。シャントを起こした太陽電池を金属顕微鏡で調べると、しばしば直接明るいスポットが観察できる。これは半導体層104に発生したピンホールで、半導体層104を堆積する以前に表面に載っていたダストや、半導体層104の一部が、半導体層104の堆積後に表面から離脱した跡と考えられる。この状況で透明電極層108を積層すると、透明電極層108が金属層102に直接接触するため、電極間の抵抗が下がり、また太陽電池の出力電流が外部に取り出されず、ピンホール112の箇所を流れるため変換効率が低下すると考えられる。しかし、実際の太陽電池の生産において、装置間の移動の際、ダストが載ったり、基板の凹凸箇所から半導体層104がフレック状に剥離したりするのを完全に防止することは困難である。しかるに適当な透明電層103を導入することにより、シャントは大幅に改善できる。これは図4に示すように、ピンホール112において、透明電極層108と金属層102の間に透明導電層103が介在するため、透明導電層103の抵抗に応じて、リーク電流が制限されるためと考えられる。

【0014】しかし、この様な改善がなされた後でも、太陽電池の使われ方次第では依然として問題が残る場合があることが分かった。一般に、太陽電池単体では出力電圧が0.6～2.5V程度と低いため、図5に示す様に、複数のサブモジュール501を直列接続して使用する。屋外での実使用時に、もしサブモジュールの内の1個502に、影503がかかったとすると、このサブモジュール502の出力電流は、他のサブモジュールに比べ極端に小さくなり、実質的にこのサブモジュールは内部インピーダンスが大きくなる。そのため他のサブモジュールの出力電圧が逆にかかることになる（パーシャル

シェード状態とよばれる。）。

【0015】さらに太陽電池は様々の温湿度環境下で使用されるので、最も厳重なテストとして高温高湿の雰囲気での逆バイアステストを行う必要がある。ところが、この様なテストを行ってみると透明導電層103を導入した薄膜太陽電池でも、時間の経過とともにシャントが進行する場合が少なくない。特に金属層102の表面がテクスチャー構造を持つ場合にはシャントの進行が速くなる傾向が見られる。シャントの影響を軽減するには透明層103の抵抗を高めると良いが、抵抗が高すぎると太陽電池の正常な部分で出力電流が制限され、太陽電池の変換効率が低下してしまう。従って薄膜太陽電池の変換効率と過酷な環境下での信頼性を両立させることは困難であった。

【0016】

【発明が解決しようとしている課題】上記したように、従来の薄膜半導体太陽電池では、高温、高湿およびバイアス電圧下の信頼性試験（以後、HHB試験と称する。）において、時間の経過とともに、変換効率 η が低下する問題がある。本発明は、この問題を解決しようとするものである。

【0017】

【課題を解決するための手段】本発明の薄膜半導体太陽電池は、少なくともその表面が、金属層からなる導電性基体上に、透明導電層／半導体層／透明電極を順次堆積してなる薄膜半導体太陽電池において、前記金属層は、Agに、Ni、Zn、SnおよびAuのうち少なくとも一種の元素を混合したものであることを特徴とする。

【0018】前記構成において、前記金属層が、Agに、Niを、2%（重量%以上から30%未満混合することを特徴とする。前記金属層が、Agに、Znを、5%以上から50%未満混合することを特徴とする。前記構成において前記金属層が、Agに、Snを、3%以上から22%未満混合することを特徴とする。前記構成において、前記金属層が、Agに、Auを3%以上混合することを特徴とする。

【0019】本発明の薄膜半導体太陽電池の製造方法は、少なくともその表面が、金属層からなる導電性基体上に、透明導電層／半導体層／透明電極を順次堆積してなる薄膜半導体太陽電池の製造方法において、放電空間内にRFバイアスを印加し、該金属層をDCスパッタリング法にて堆積することを特徴とする。

【0020】

【作用】以下に本発明の作用を本発明をなすに際して行った実験に基づいて説明する。HHB試験において、時間の経過とともに、変換効率 η が低下するという上記の現象は、金属層のAgが、水分の存在と、外部から電圧がかけられることによって起こるマイグレーションである可能性がある。

【0021】Agのマイグレーションの対策として、P

dを混合することが知られている（貴金属のおはなし、田中貴金属工業（株）編日本規格協会P85参照）。そこで、次に示す実験を行った。

【0022】《実験1 Pd合金金属層》表1に示したように、Agを主成分とするターゲット内に、それぞれ、Pdを10%、23%、30%、40%混合したものを作製し、DCスパッタリング方法にて、Agを主成分とするPd合金金属層を堆積した。

【0023】図7は、DCスパッタリング装置701、導電性基板702、ターゲット703(a)、703(b)、703(c)、ガス供給手段704、DC電源705、自動圧力制御装置706、排気ポンプ707、RF電源708、加熱ヒータ709、バイアス棒710を例示した。該DCスパッタリング装置701により、該導電性基板702上に、Pd合金金属層を堆積する。作製条件として、ターゲット703(a)にAg99.99%のターゲットをセットし、電流0.15A、電圧380V、Arガス24.8sccmを流し、Agをスパッタする。

【0024】同時に該703(b)に、Pd99.99%のターゲットをセットし、電圧を印加し、Pdをスパッタする。またこの際、基板ホルダーが回転し、基板ホルダーの回転軸を外して、取り付けられている基板には、短い周期でAgとPdが交互に堆積されるため、実質的に、AgとPdの合金が形成される。こうして、本発明によるPd合金金属層を0.3 μ m堆積した。この時、所定の含有量にするため、該703(b)のターゲットの電流および電圧を制御する。

【0025】このPd合金金属層上に、該透明導電層(ZnO)103を堆積する。さらに、図6に例示したRFプラズマCVD法による装置を使用し、該薄膜半導体層104を堆積する。ここで、この図6の装置について説明する。該導電性基板上101に、本発明による合金金属層102を堆積し、さらに該透明導電層103を堆積したもの（ここでは、基板601と総称する）を図のようにセットし、排気用ポンプ605で排気する。ガス供給手段603で、ガスを供給する。RF電源を602と、アースにつながる該基板601との間に放電を立て、原料ガスを分解し該基板601上に成膜を行う。

【0026】このRFプラズマ装置を使用し、基板温度を350℃としてグロー放電分解法にて、SiH₄、PH₃を原料ガスとしてn型a-Si層105を1000Å、SiH₄を原料ガスとしてi型a-Si層106を3000Å、SiH₄、BF₃、H₂を原料ガスとしてp型微結晶(μ c)a-Si層107を100Å堆積し、薄膜半導体接合とした（なお、SiH₄等グロー放電分解法によるa-Si中には、10%程度の水素(H)が含まれる為、一般的にはa-Si:Hと表記されるが、本説明中では単にa-Siと表記するものとする）。この該薄膜半導体層104上に、該透明電極層108を抵

抗加熱蒸着法により800Å堆積した。

【0027】さらに、その上にEB蒸着法により1 μ mの集電電極109を形成し、図1に例示した薄膜半導体太陽電池を完成した。このPd合金金属層からなる薄膜半導体太陽電池を、温度80℃、湿度80%、バイアス電圧-0.8VのHHB試験に、投入し、耐久試験を行った。表1に、Pd含有率（この含有率は、ICP発光分光分析法による値である）、それぞれのPd合金金属の反射率(R)、80時間後のHHB試験による変換効率 η の低下率（初期変換効率を100%とする。）を示した。

【0028】この結果、若干の η の低下率の改善はあったが、反射率Rの低下に伴う、I_{sc}の減少によって、Agを用いるメリットが損なわれた。そこで、本発明者らは、以下に説明するように、Agを主成分とする金属層に、異種金属を混合し、高い反射率Rを持ち、HHB試験による変換効率 η の低下率の少ない合金金属層を見いだす実験を試みた。

【0029】《実験2-1 Ni合金金属層》実験1と同様に、該DCスパッタリング装置701を使用し、Niの含有量をそれぞれ、1%、2%、13%、25%、30%とし、上記作製条件で、本発明の合金化された金属層を堆積した。この含有量は、ICP発光分光分析法による値である。

【0030】その結果、表2に示すように、Niの含有量が、30%以上になると、反射率が急激に低下し、80%以下を示すことが解った。該Pd合金金属層と同様にして、Ni合金金属層による薄膜半導体太陽電池を作製し、HHB試験による耐久試験を行った。このHHB試験による80時間後の変換効率の η の低下は、Niの含有量が、2%以上になると急激に改善され、10%以下となることが解った。

【0031】よって、Niの含有量は、2%以上30%未満の範囲にすると、反射率が高く、HHB試験による変換効率の低下が少ない金属層が得られた。

【0032】《実験2-2 Zn合金金属層》実験1と同様に、該DCスパッタリング装置701を使用し、Znの含有量をそれぞれ、4%、5%、23%、48%、50%とし、上記作製条件で、本発明の合金化された金属層を堆積した。この含有量は、ICP発光分光分析法による値である。

【0033】その結果、表3に示すように、Znの含有量が、50%以上になると、反射率が急激に低下し、80%以下を示すことが解った。該Pd合金金属層と同様にして、Zn合金金属層による薄膜半導体太陽電池を作製し、HHB試験による耐久試験を行った。このHHB試験による80時間後の変換効率の η の低下は、Znの含有量が、5%以上になると急激に改善され、9%以下となることが解った。

【0034】よって、Znの含有量は、5%以上50%

未満の範囲にすると、反射率が高く、HHB試験による変換効率の低下が少ない金属層が得られた。

【0035】《実験2-3 Sn合金金属層》実験1と同様に、該DCスパッタリング装置701を使用し、Snの含有量をそれぞれ、2%、3%、10%、20%、22%とし、上記作製条件で、本発明の合金化された金属層を堆積した。この含有量は、ICP発光分光分析法による値である。

【0036】その結果、表4に示すように、Snの含有量が、22%以上になると、反射率が急激に低下し、80%以下を示すことが解った。該Pd合金金属層と同様に、Sn合金金属層による薄膜半導体太陽電池を作製し、HHB試験による耐久試験を行った。このHHB試験による80時間後の変換効率の η の低下は、Snの含有量が、3%以上になると急激に改善され、10%以下となることが解った。よって、Snの含有量は、3%以上22%未満の範囲にすると、反射率が高く、HHB試験による変換効率の低下が少ない金属層が得られた。

【0037】《実験2-4 Au合金金属層》該DCスパッタリング装置を使用し、Auの含有量をそれぞれ、1%、3%、28%、75%とし、上記作製条件で、本発明の合金化された金属層を堆積した。

【0038】該Pd合金金属層と同様に、Au合金金属層による薄膜半導体太陽電池を作製し、HHB試験による耐久試験を行った。このHHB試験による80時間後の変換効率の η の低下率から、Auの含有量3%以上で、初期効率の8%の低下率であった。よって、Au合金金属層において、Auの含有量は、3%以上で効果を示す。

【0039】《実験3》上記の実験2-1、2-2、2-3、2-4で得られた含有量の範囲を基に、ターゲット*

*トを合金化し、スパッタした。そのスパッタ放電空間内に、RFバイアスを印加する実験を行った。

【0040】さらに、実験1と同様に、反射率Rを測定した。また、この合金金属層上に、透明導電層(ZnO)/半導体層(a-Si)/透明電極(ITO)/集電電極を堆積した後、HHB試験に投入した。

【0041】結果を表6に示した。すると、スパッタ放電内に、RFバイアスを印加することにより、HHB試験において、80時間後では、RFバイアス無しに比べて、より高い耐久性が得られた。金属層の堆積方法は、スパッタリング方法、蒸着方法、および、イオンプレーティング法等がある。特にスパッタリング法によると、長時間安定して、大面積にわたり、均一な膜が得られる。

【0042】また、スパッタリングされる膜の特性を改善するため、基板にバイアス電圧を印加することができる。印加する電圧としては、DC電圧を用いても良いが、RF電圧を用いることもできる。さらに、合金化するに際して、スパッタリング法においては、多元スパッタ(多数のターゲットを持つ)による方法とあらかじめ異種金属を適当な濃度に混合し、合金化したターゲットを用いる方法が挙げられる。

【0043】小規模の金属層の堆積の場合には、Agターゲット上に、異種金属の薄片をセットしスパッタすることもできる。生産性のあるロールツーロール方式については、合金化されたターゲットを使用すると良い。表2、3、4、5、および6に、上記の各試料による反射率の実験結果を示した。

【0044】

【表1】

表1 Pd合金金属層 (Agターゲット内に含有)				
含有合金	含有量%	反射率%	η の低下率%	評価
Pd	0	100	20	Δ
	10	89	18	Δ
	23	78	20	Δ
	30	72	16	Δ
	40	69	10	Δ

【0045】

【表2】

表2 本発明合金金属層 (Agターゲット内に含有)				
含有合金	含有量%	反射率%	η の低下率%	評価

Ni	0	100	20	△
	1	98	18	△
	2	96	10	○
	13	90	7	○
	28	82	6	○
	30	75	5	△

【0046】

* * 【表3】

表3 本発明合金金属層 (Agターゲット内に含有)				
含有合金	含有量%	反射率%	η の低下率%	評価
Zn	0	100	20	△
	4	99	14	△
	5	97	9	○
	23	89	5	○
	48	80	3	○
	50	78	3	△

【0047】

※ ※ 【表4】

表4 本発明合金金属層 (Agターゲット内に含有)				
含有合金	含有量%	反射率%	η の低下率%	評価
Sn	0	100	20	△
	2	95	15	△
	3	93	10	○
	10	88	8	○
	20	80	5	○
	22	75	4	△

【0048】

★ ★ 【表5】

表5 本発明合金金属層 (Agターゲット内に含有)				
含有合金	含有量%	反射率%	η の低下率%	評価
Au	0	100	20	△
	1	100	17	△
	3	98	8	○
	28	95	8	○
	75	95	5	○

【0049】

【表6】

表6 実験2 RFバイアス印加による変換効率 η の低下率

含有量%	RFバイアス無し η	RFバイアス印加 η
Ni 30%	5%	3.5%
Zn 48%	3%	2%
Sn 22%	4%	3%
Au 3%	8%	5%

(80時間後の変換効率 η の低下率)

【0050】

【実施例】(実施例1) 本発明による合金金属層において、上記実験例に基づき、Ag 93%+Zn 5%+Ni 2%を含有したターゲットを作製した。上記のターゲットを図7のスパッタリング装置を使用し、703内のターゲットにセットし、スパッタリングを行った。

【0051】この合金金属層上に、該透明導電層103(ZnO)を堆積した。さらに、図6に例示したRFプラズマCVD法による装置を使用し、該薄膜半導体層104を堆積した。ここで、この図6の装置について説明する。該導電性基板上101に、本発明による合金金属層102を堆積し、さらに該透明導電層103を堆積したもの(ここでは、基板601と総称する)を図のようにセットし、排気用ポンプ605で排気した。ガス供給手段603で、ガスを供給する。RF電源602と、アースにつながる該基板601との間に放電を立て、原料ガスを分解し該基板601上に成膜を行った。

【0052】このRFプラズマ装置を使用し、基板温度を350℃としてグロー放電分解法にて、SiH₄、PH₃を原料ガスとしてn型a-Si層105を100Å、SiH₄を原料ガスとしてi型a-Si層106を3000Å、SiH₄、BF₃、H₂を原料ガスとしてp型微結晶(μ c)a-Si層107を100Å堆積し、薄膜半導体接合とした。

【0053】この該薄膜半導体層104上に、該透明電極層505を抵抗加熱蒸着法により800Å堆積した。さらに、その上にEB蒸着法により1 μ mの集電電極109を形成し、図1に例示した薄膜半導体太陽電池を完成した。この合金金属層からなる薄膜半導体太陽電池をHHB試験に投入し、耐久試験を行った。

【0054】この結果、反射率Rは、波長800nmにおいて、93%を示し、80時間後の変換効率 η は、初期変換効率 η に比べ、わずか5%の低下でしかなかった。上記の結果、含有金属が2種類以上である組み合わせでも、信頼性向上が可能であると言える。

【0055】(実施例2) 本発明による合金金属層を長

尺状基板に堆積する。これは、ロールスパッタリング装置と呼ばれ、生産に適した装置である。

【0056】このロールスパッタリング装置(図2)について説明する。巻き取りチャンパー203、204と成膜室A201、成膜室B202の4つのチャンパーで構成されたスパッタリング装置において、成膜室Aで本発明による合金金属層のスパッタリングを行い、成膜室Bで透明導電層のスパッタリングを行った。この方式により、連続成膜が容易となった。

【0057】長尺のシート状基板をその長手方向に搬送し、順次反応室A、反応室Bを通過させる搬送チャンパー203、204の巻き取りチャンパーにより、長尺シート状基板217を搬送した。具備された装置として、反応室A201と反応室B202を排気するためのポンプ214、215と、反応室AおよびBにスパッタリングガスを供給するガス供給手段209、210と、本発明の合金金属層を形成するために反応室Aに設けられた合金ターゲットTa207と、透明導電層を形成するために反応室Bに設けられたターゲットTb208と、ターゲットTaに電圧を印加するための電源212と、ターゲットTbに電圧を印加するための電源213、さらに、もう一つの本発明であるRFバイアス印加のためのバイアス棒205を装備した。

【0058】次に、このロール状の基板を50mm角に切りとり、実施例1と同様にして、a-Si太陽電池を完成した。この方法で、進行方向に対して、左端、右端、および中央それぞれ5箇所、計15箇の試料を作成し、AM1.5(100mW/cm²)の光照射下にて特性評価を行ったところ、光電変換効率 η =9.8±0.3%と優れた変換効率が再現性良く得られた。

【0059】さらに、HHB試験においては、80時間後の変換効率 η の低下の割合は、8%から9%以内に抑えることが出来た。

【0060】(実施例3) モジュール化したサンプルを作製した。上記したロールスパッタリング装置を用いて、本発明による合金金属層を堆積した後、さらに、ロ

ールツローロールCVD装置において、半導体層 (pin / pin 接合) の Si / Si ダブルセルを堆積した。さらに、透明電極 (ITO) を全面に堆積した。

【0061】さらに、図5に示したように、複数のサブセルにするために、ロール状の基板を縦8cm、横3cmに切りとり、サブセルとした。集電電極504スクリーン印刷する。このサブセルを直列化し、さらに、PET (ポリエチレン=テレフタレート) フィルムをEVAでラミネーションし、太陽電池モジュールとした。

【0062】これを従来の技術で示したパーシャルシェードの実験を行った。一つのサブセルを影にして、HHB試験に投入し、80時間後、変換効率 η を低下率をみたところ5%の低下率であった。

【0063】

【発明の効果】上記のように、金属層として、Agに、Niを2%以上、30%未満、Znを5%以上、30%未満、Snを3%以上、22%未満、Auを3%以上、混合することにより、高効率で、信頼性の高い太陽電池を得ることができる。特に合金化されたAgの堆積法として、スパッタ放電内にRFバイアスを印加することによって、さらに優れた薄膜半導体太陽電池を得ることができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の実施例に係る薄膜半導体太陽電池の概念図である。

【図2】本発明の実施例に係るロールスパッタリング法に用いる装置 (RFバイアス印加) 例の概念図である。

【図3】従来の薄膜半導体太陽電池の概念図である。

【図4】半導体層内のピンホール模式図である。

【図5】太陽電池モジュールの平面概念図である。

【図6】RFプラズマCVD装置を示す図である。

【図7】多元スパッタリング装置を示す図である。

【符号の説明】

- 101 導電性の基板、
- 102 金属層、
- 103 透明導電層、
- 104 半導体層、
- 105 n型a-Si、
- 106 i型a-Si、
- 107 p型a-Si、
- 108 表面の透明電極、
- 109 櫛型の集電電極、
- 110 Ag原子、
- 111 異種金属、
- 112 ピンホール、
- 201 成膜室A、
- 202 成膜室B、
- 203、204 巻き取りチャンバー、

- 205 RFバイアス印加のためのバイアス棒
- 209、210 ガス供給手段、
- 207 合金ターゲットTa、
- 208 合金ターゲットTb、
- 212 ターゲットTaに電圧を印加するための電源、
- 213 ターゲットTbに電圧を印加するための電源、
- 214、215 ポンプ、
- 217 長尺シート状基板、
- 501 複数のサブモジュール、
- 502 サブモジュールの内の1個、
- 503 影、
- 601 基板、
- 602 RF電源、
- 603 ガス供給手段、
- 605 排気用ポンプ
- 701 DCスパッタリング装置、
- 702 導電性基板、
- 703 (a)、703 (b)、703 (c) ターゲット、
- 704 ガス供給手段、
- 705 DC電源、
- 706 自動圧力制御装置、
- 707 排気ポンプ、
- 708 RF電源、
- 709 加熱ヒータ、
- 710 バイアス棒。

【手続補正4】

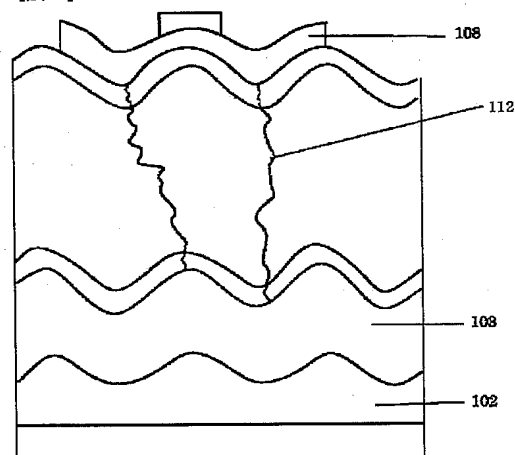
【補正対象書類名】図面

【補正対象項目名】図4

【補正方法】変更

【補正内容】

【図4】



フロントページの続き

(72)発明者 塩崎 篤志
東京都大田区下丸子3丁目30番2号キャノ
ン株式会社内

(72)発明者 中川 克己
東京都大田区下丸子3丁目30番2号キャノ
ン株式会社内

(72)発明者 遠山 上
東京都大田区下丸子3丁目30番2号キャノ
ン株式会社内